

## 特許協力条約に基づく国際出願願書

紙面による写し(注意:電子データが原本となります)

0	受理官庁記入欄	
0-1	国際出願番号	
0-2	国際出願日	
0-3	(受付印)	
0-4	様式-PCT/RO/101 この特許協力条約に基づく国際出願願書は、	
0-4-1	右記によって作成された。	JPO-PAS 0321
0-5	申立て 出願人は、この国際出願が特許協力条約に従って処理されることを請求する。	
0-6	出願人によって指定された受理官庁	日本国特許庁 (RO/JP)
0-7	出願人又は代理人の書類記号	000004081PCT
I	発明の名称	熱可塑性樹脂組成物及びその射出成形体
II	出願人	
II-1	この欄に記載した者は	出願人である (applicant only)
II-2	右の指定国についての出願人である。	米国を除く全ての指定国 (all designated States except US)
II-4ja	名称	ポリプラスチックス株式会社
II-4en	Name:	POLYPLASTICS CO., LTD.
II-5ja	あて名	1088280 日本国
II-5en	Address:	東京都港区港南二丁目18番1号 18-1, Konan 2-chome, Minato-ku, Tokyo 1088280 Japan
II-6	国籍(国名)	日本国 JP
II-7	住所(国名)	日本国 JP
II-8	電話番号	03-6711-8600
II-9	ファクシミリ番号	03-6711-8606
II-11	出願人登録番号	390006323

## 特許協力条約に基づく国際出願願書

紙面による写し(注意:電子データが原本となります)

III-1	その他の出願人又は発明者	出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only) 田口 吉昭 TAGUCHI, Yoshiaki 4168533 日本国 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内 c/o Polyplastics Co., Ltd., 973, Miyajima, Fuji-shi, Shizuoka 4168533 Japan 日本国 JP 日本国 JP
III-1-1	この欄に記載した者は	
III-1-2	右の指定国についての出願人である。	
III-1-4ja	氏名(姓名)	
III-1-4en	Name (LAST, First):	
III-1-5ja	あて名	
III-1-5en	Address:	
III-1-6	国籍(国名)	日本国 JP
III-1-7	住所(国名)	日本国 JP
IV-1	代理人又は共通の代表者、通知のあて名 下記の者は国際機関において右記のごとく 出願人のために行動する。	代理人 (agent)
IV-1-1ja	氏名(姓名)	古谷 聡
IV-1-1en	Name (LAST, First):	FURUYA, Satoshi
IV-1-2ja	あて名	1030007 日本国 東京都中央区日本橋浜町2-17-8 浜町花町ビル 6階
IV-1-2en	Address:	Hamacho-Hanacho Building 6th Floor, 2-17-8, Nihonbashi-Hamacho, Chuo-ku, Tokyo 1030007 Japan
IV-1-3	電話番号	03-3663-7808
IV-1-4	ファクシミリ番号	03-3639-0419
IV-1-5	電子メール	mizobe@gol.com
IV-1-6	代理人登録番号	100087642
IV-2	その他の代理人	筆頭代理人と同じあて名を有する代理人 (additional agent(s) with the same address as first named agent)
IV-2-1ja	氏名	溝部 孝彦(100076680)
IV-2-1en	Name(s)	MIZOBE, Takahiko(100076680)
V	国の指定	
V-1	この願書を用いてされた国際出願は、規則 4.9(a)に基づき、国際出願の時点で拘束さ れる全てのPCT締約国を指定し、取得しうる あらゆる種類の保護を求め、及び該当する 場合には広域と国内特許の両方を求める 国際出願となる。	
VI-1	先の国内出願に基づく優先権主張	
VI-1-1	出願日	2003年 11月 05日 (05.11.2003)
VI-1-2	出願番号	2003-375254
VI-1-3	国名	日本国 JP

## 特許協力条約に基づく国際出願願書

紙面による写し(注意:電子データが原本となります)

VII-1	特定された国際調査機関(ISA)	日本国特許庁 (ISA/JP)	
VIII	申立て	申立て数	
VIII-1	発明者の特定に関する申立て	-	
VIII-2	出願し及び特許を与えられる国際出願日における出願人の資格に関する申立て	-	
VIII-3	先の出願の優先権を主張する国際出願日における出願人の資格に関する申立て	-	
VIII-4	発明者である旨の申立て(米国を指定国とする場合)	-	
VIII-5	不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て	-	
IX	照合欄	用紙の枚数	添付された電子データ
IX-1	願書(申立てを含む)	4	✓
IX-2	明細書	13	✓
IX-3	請求の範囲	2	✓
IX-4	要約	1	✓
IX-5	図面	0	✓
IX-7	合計	20	
	添付書類	添付	添付された電子データ
IX-8	手数料計算用紙	-	✓
IX-17	PCT-SAFE 電子出願	-	-
IX-19	要約書とともに提示する図の番号		
IX-20	国際出願の使用言語名	日本語	
X-1	出願人、代理人又は代表者の記名押印	/100087642/	
X-1-1	氏名(姓名)	古谷 聡	
X-1-2	署名者の氏名		
X-1-3	権限		
X-2	出願人、代理人又は代表者の記名押印	/100076680/	
X-2-1	氏名(姓名)	溝部 孝彦	
X-2-2	署名者の氏名		
X-2-3	権限		

## 特許協力条約に基づく国際出願願書

紙面による写し(注意:電子データが原本となります)

## 受理官庁記入欄

10-1	国際出願として提出された書類の実際の受理の日	
10-2	図面	
10-2-1	受理された	
10-2-2	不足図面がある	
10-3	国際出願として提出された書類を補完する書類又は図面であってその後期間内に提出されたものの実際の受理の日(訂正日)	
10-4	特許協力条約第11条(2)に基づく必要な補完の期間内の受理の日	
10-5	出願人により特定された国際調査機関	ISA/JP
10-6	調査手数料未払いにつき、国際調査機関に調査用写しを送付していない	

## 国際事務局記入欄

11-1	記録原本の受理の日	
------	-----------	--

## 明 細 書

## 熱可塑性樹脂組成物及びその射出成形体

## 技術分野

- [0001] 本発明は、機械的強度、耐熱性、難燃性に優れ、特に薄肉成形材料として好適に用いられる熱可塑性樹脂組成物に関する。

## 背景技術

- [0002] 異方性溶融相を形成し得る液晶性ポリマーは、高強度、高剛性、高耐熱性、易成形性といった数多くの優れた特性を有する熱可塑性樹脂であるが、分子鎖配向方向と垂直方向では成形収縮率や機械的物性が異なるという欠点があり、更に高価格であるという商業上の不利もある。一方、ポリエチレン、ポリカーボネート等の異方性溶融相を形成しない熱可塑性樹脂は比較的安価であるが、剛性、耐熱性等の物性が液晶性ポリマーに劣り、特に薄肉のハウジングに使用するには、製造時の溶融樹脂の流動性や成形品の剛性が不足するため、どうしても設計上肉厚にせざるを得ず、電気・電子分野での小型軽量化に対応するには限界があった。
- [0003] そこで、液晶性ポリマーと熱可塑性樹脂の利点を活かし、両者の持つ欠点を補うために、これらを混合して使用する試みが提案されている(特許文献1等)。しかしながら、電気・電子分野では、小型軽量化に加え、近年では更に高電圧・高電流化が進み、樹脂製部品に高度な難燃性も必要となっている。また、これらの電子部品には、環境負荷の観点から、ハロゲン系の難燃剤を使用しないことが好まれている。これらの問題を解決すべく、特許文献2では、液晶性ポリマーとポリカーボネートとからなる樹脂成分にフォスフェート化合物系難燃剤を配合した組成物が提案されているが、フォスフェート化合物系難燃剤だけでは、荷重たわみ温度の低下が著しく、高電圧化に伴う高温環境下での製品安全性に劣る。更に、特許文献3では、荷重たわみ温度の低下を抑制すべく、特定の磷酸エステルと特定のアルコキシ基含有オルガノポリシロキサンを併用することが提案されているが、液晶性ポリマーを併用する系にはプロセス温度が高いため、加工性、特に成形時に発生するガスによる金型汚染が問題となる。

特許文献1:特開平8-118398号公報

特許文献2:特開平9-143357号公報

特許文献3:特開2002-235012号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

- [0004] 本発明は上記従来技術の欠点を改善し、機械的強度、耐熱性、難燃性に優れ、特に薄肉成形材料として好適に用いられる熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

- [0005] 本発明者は上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、熱可塑性樹脂と液晶性ポリマーとからなる樹脂成分に、リン系難燃剤とシリコーンゴムとからなる難燃剤成分及び充填材を配合してなる熱可塑性樹脂組成物を射出成形に用いることが極めて重要であること、特にリン系難燃剤とシリコーンゴムを一定の比で配合することにより、高い耐熱性を有し、且つ優れた難燃性を発現すること、従って得られる成形品の性状が特異であり、機械的強度、耐熱性、難燃性に優れた薄肉成形品が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0006] 即ち本発明は、異方性溶融相を形成しない熱可塑性樹脂(A)100重量部に対して、異方性溶融相を形成し得る液晶性ポリマー(B)15～45重量部、リン系難燃剤(C-1)5～20重量部とシリコーンゴム(C-2)1～15重量部を含み、且つ(C-1)/(C-2)の比率が1～2である難燃剤成分(C)、充填材(D)10～80重量部を配合してなる熱可塑性樹脂組成物、及び該熱可塑性樹脂組成物からなる射出成形体、特に薄肉ハウジング用射出成形体である。

### 発明の効果

- [0007] 本発明の熱可塑性樹脂組成物によれば、難燃性、機械特性、耐熱性等に優れた熱可塑性樹脂射出成形体を得られる。また、この成形体を得るに当たっても、金型汚染が非常に少ない。この成形体は、極めて高剛性、高強度、優れた難燃性という特徴を有するので、電気・電子部品用の薄肉成形体、特にパソコン等の筐体、LCDフ

レーン等に好適である。

### 発明を実施するための最良の形態

[0008] 以下、本発明を詳細に説明する。本発明で使用する異方性溶融相を形成しない熱可塑性樹脂(A)としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4-メチルー1-ペンテン等のポリオレフィン系(共)重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリアルキレンテレフタレート(共)重合体、ポリカーボネート(共)重合体、非晶質のポリアリレート樹脂等のポリエステル系樹脂、ポリアミド系(共)重合体、ABS樹脂、ポリアリーレンサルファイド(共)重合体、ポリアクリルアクリレート、ポリアセタール(共)重合体およびこれらの樹脂を主体とする樹脂、あるいは前記(共)重合体を構成する単量体からなる共重合体等が挙げられ、1種又は2種以上を混合して用いてもよい。これらの中では、耐熱性の点でポリカーボネート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル系樹脂やポリアリーレンサルファイド樹脂が好ましい。また、コスト及び比重、流動性、曲げ特性等の物性バランスの点で芳香族ポリカーボネート樹脂が特に好ましい。

[0009] 本発明で使用する液晶性ポリマー(B)とは、光学異方性溶融相を形成し得る性質を有する溶融加工性ポリマーを指し、溶融状態で剪断応力を受けることによりポリマー分子鎖が規則的な平行配列をとる性質を有している。このようなポリマー分子は、一般に細長く、偏平で、分子の長軸に沿ってかなり剛性が高く、普通は同軸または平行のいずれかの関係にある複数の連鎖伸長結合を有しているようなポリマーである。異方性溶融相の性質は、直交偏光子を利用した慣用の偏光検査法により確認することが出来る。より具体的には、異方性溶融相の確認は、Leitz偏光顕微鏡を使用し、Leitzホットステージに載せた溶融試料を窒素雰囲気下で40倍の倍率で観察することにより実施できる。本発明に適用できる液晶性ポリマーは直交偏光子の間で検査したときに、たとえ溶融静止状態であっても偏光は通常透過し、光学的に異方性を示す。

[0010] 前記のような液晶性ポリマー(B)としては特に限定されないが、芳香族ポリエステル又は芳香族ポリエステルアミドであることが好ましく、芳香族ポリエステル又は芳香族ポリエステルアミドを同一分子鎖中に部分的に含むポリエステルもその範囲にある。

これらは60℃でペンタフルオロフェノールに濃度0.1重量%で溶解したときに、好ましくは少なくとも約2.0dl/g、さらに好ましくは2.0～10.0dl/gの対数粘度(I. V.)を有するものが使用される。

[0011] 本発明に適用できる液晶性ポリマー(B)としての芳香族ポリエステル又は芳香族ポリエステルアミドとして特に好ましくは、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ヒドロキシアミン、芳香族ジアミンの群から選ばれた少なくとも1種以上の化合物を構成成分として有する芳香族ポリエステル、芳香族ポリエステルアミドである。

[0012] より具体的には、

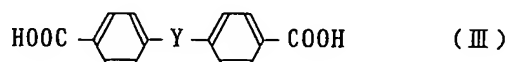
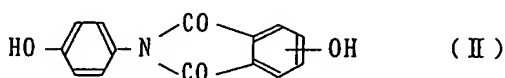
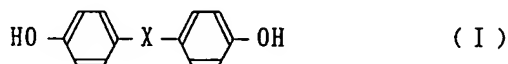
- (1) 主として芳香族ヒドロキシカルボン酸およびその誘導体の1種又は2種以上からなるポリエステル；
- (2) 主として(a)芳香族ヒドロキシカルボン酸およびその誘導体の1種又は2種以上と、(b)芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸およびその誘導体の1種又は2種以上と、(c)芳香族ジオール、脂環族ジオール、脂肪族ジオールおよびその誘導体の少なくとも1種又は2種以上、とからなるポリエステル；
- (3) 主として(a)芳香族ヒドロキシカルボン酸およびその誘導体の1種又は2種以上と、(b)芳香族ヒドロキシアミン、芳香族ジアミンおよびその誘導体の1種又は2種以上と、(c)芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸およびその誘導体の1種又は2種以上、とからなるポリエステルアミド；
- (4) 主として(a)芳香族ヒドロキシカルボン酸およびその誘導体の1種又は2種以上と、(b)芳香族ヒドロキシアミン、芳香族ジアミンおよびその誘導体の1種又は2種以上と、(c)芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸およびその誘導体の1種又は2種以上と、(d)芳香族ジオール、脂環族ジオール、脂肪族ジオールおよびその誘導体の少なくとも1種又は2種以上、とからなるポリエステルアミドなどが挙げられる。さらに上記の構成成分に必要な応じ分子量調整剤を併用してもよい。

[0013] 本発明に適用できる前記液晶性ポリマー(B)を構成する具体的化合物の好ましい例としては、p-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸等の芳香族ヒドロキシカルボン酸、2,6-ジヒドロキシナフタレン、1,4-ジヒドロキシナフタレン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ヒドロキノン、レゾルシン、下記一般式(I)および下記一



般式(II)で表される化合物等の芳香族ジオール；テレフタル酸、イソフタル酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸および下記一般式(III)で表される化合物等の芳香族ジカルボン酸；p-アミノフェノール、p-フェニレンジアミン等の芳香族アミン類が挙げられる。

[0014] [化1]



[0015] (但し、X：アルキレン( $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ )、アルキリデン、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ より選ばれる基、Y： $-(\text{CH}_2)_n-$ ( $n = 1 \sim 4$ )、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}-$ ( $n = 1 \sim 4$ )より選ばれる基)

本発明が適用される特に好ましい液晶性ポリマー(B)としては、p-ヒドロキシ安息香酸及び6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸を主構成単位成分とする芳香族ポリエステルである。

[0016] 液晶性ポリマー(B)の添加量は、熱可塑性樹脂(A)100重量部に対して15～45重量部である。15重量部未満であると機械特性、特に剛性の向上が小さく、45重量部より多いとコストの観点で好ましくなく、さらに添加量に応じた機械特性の向上も小さい。

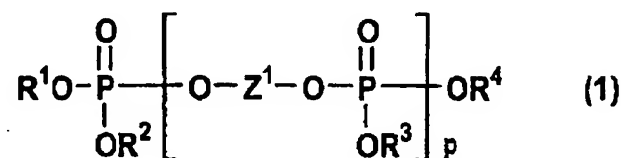
[0017] 本発明で使用するリン系難燃剤(C-1)には、モノマー型リン酸エステル(リン酸エステル、亜リン酸エステル、次亜リン酸エステル等)、ポリマー型リン酸エステル等が含まれる。

[0018] モノマー型リン酸エステルとしては、脂肪族リン酸エステル(リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリアイソプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリアイソブチル等のリン酸トリ $\text{C}_{1-10}$ アルキルエステル；前記リン酸トリエステルに対応するリン酸

ジC<sub>1-10</sub> アルキルエステル及びリン酸モノC<sub>1-10</sub> アルキルエステル等)、芳香族リン酸エステル(リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、リン酸トリキシリル、リン酸ジフェニルクレジル、リン酸トリ(イソプロピルフェニル)、リン酸ジフェニルエチルクレジル等のリン酸トリC<sub>6-20</sub> アリールエステル等)、脂肪族-芳香族リン酸エステル(リン酸メチルジフェニル、リン酸フェニルジエチル等)などが挙げられる。

[0019] また、ポリマー型リン酸エステルとしては、縮合リン酸エステルを用いることができる。縮合リン酸エステルとしては芳香族環を有する縮合リン酸エステルが挙げられ、例えば下記式(1)で表される構造単位を有しているものが好ましい。

[0020] [化2]



[0021] (式中、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は置換基を有していてもよいアリール基を、Z<sup>1</sup>は二価の芳香族性基を示す。pは1~5の整数を示す。)

式(1)において、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>で示されるアリール基としては、フェニル基、ナフチル基等のC<sub>6-20</sub> アリール基が挙げられる。アリール基の置換基としては、メチル、エチル基等のアルキル基が挙げられる。また、Z<sup>1</sup>で示される二価の芳香族性基としては、アリーレン基(例えば、フェニレン、ナフチレン基等のC<sub>6-20</sub> アリーレン基等)、ビフェニレン基、ビスフェノール残基(ビスフェノールA残基、ビスフェノールD残基、ビスフェノールA D残基等のビス(ヒドロキシアリール)アルカン残基、ビスフェノールF残基、ビスフェノールS残基等)などが挙げられる。

[0022] 上記式(1)で表される縮合リン酸エステルとしては、例えばレゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)、レゾルシノールビス(ジクレジルホスフェート)、レゾルシノールビス(ジキシレニルホスフェート)等のレゾルシノールホスフェート類;これらのレゾルシノールホスフェートに対応するハイドロキノンホスフェート類、ビフェノールホスフェート類及びビフェノール-Aホスフェート類などが挙げられる。

[0023] 上記の中でも、加工プロセス時のガス発生量の観点からポリマー型リン酸エステル

が好ましく、特に好ましくはレゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)である。

- [0024] リン系難燃剤(C-1)の添加量は、熱可塑性樹脂(A)100重量部に対して5～20重量部であり、好ましくは8～17重量部である。5重量部未満であると難燃性の発現が小さく、20重量部を超えると加工プロセス時のガス発生量が多くなり、且つ荷重たわみ温度が著しく低下する。
- [0025] 本発明で使用するシリコーンゴム(C-2)は、粉粒状のものが好ましく、オルガノポリシロキサンを架橋させたシリコーンゴムであり、硬化剤を混練して熱架橋させたもの、あるいは触媒の存在下、加熱、紫外線照射等により反応する基を有するオルガノポリシロキサンの少なくとも1種を架橋させたシリコーンゴムである。特に白金化合物触媒下でビニル基等の不飽和基と $\text{Si-H}$ との間のヒドロシリル化付加反応によって架橋する付加型の粉粒状シリコーンゴムが好ましい。尚、耐熱性の観点から、1万cSt以上の粘度を有するオルガノポリシロキサン、特に5万cSt以上の粘度を有するオルガノポリシロキサンを架橋させたシリコーンゴムが好ましい。このようなシリコーンゴムとしては各種市販のものを用いることができる。該粉粒状シリコーンゴムとしては、平均粒径0.1～100 $\mu\text{m}$ のものが好ましく、特に好ましくは1～20 $\mu\text{m}$ のものである。
- [0026] シリコーンゴム(C-2)の添加量は、熱可塑性樹脂(A)100重量部に対して1～15重量部であり、好ましくは1～10重量部、特に好ましくは2～8重量部である。1重量部未満であると難燃性の発現が小さく、15重量部を超えるとコストの点で好ましくない。
- [0027] 更に、リン系難燃剤(C-1)とシリコーンゴム(C-2)の添加量は、リン系難燃剤(C-1)とシリコーンゴム(C-2)の重量比 $[(C-1)/(C-2)]$ が1～2の範囲にあることが必要である。この比率を逸脱すると難燃性の発現効果が小さい。
- [0028] 本発明で使用する充填材(D)とは、繊維状、粉状、粒状、板状等の無機充填材である。具体的には、ガラス繊維、カーボン繊維、チタン酸カリウム繊維、炭素ミルドファイバー、ロックウール、ジルコニア、アルミナシリカ、チタン酸カリウム、チタン酸バリウム、酸化チタン、炭化珪素、アルミナ、シリカ、高炉スラグ等の無機系繊維、繊維状のウォラストナイト、窒化珪素ウイスキー、三窒化珪素ウイスキー、塩基性硫酸マグネシウムウイスキー、チタン酸バリウムウイスキー、炭化珪素ウイスキー、ボロンウイスキー等の

ウィスカー、軟鋼、ステンレス、鋼及びその合金、黄銅、アルミニウム及びその合金、鉛等の金属繊維、石こう繊維、セラミック繊維、マイカ、タルク、シリカ、炭酸カルシウム、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ガラスマイクロバルーン、クレー、ウォラストナイト、酸化チタン等が挙げられる。

- [0029] 充填材(D)は、1種類以上の充填材を組み合わせることが好ましく、その中でも性能の面から1種類はガラス繊維とすることが好ましい。ガラス繊維としては、通常のガラス繊維の他にニッケル、銅等を金属コートしたガラス繊維、シランファイバー等が使用可能であり、特に好ましくは平均繊維径 $5\sim 20\mu\text{m}$ 且つ平均アスペクト比15以上のガラス繊維であり、また2種類以上の繊維状充填材を併用してもよい。
- [0030] 充填材(D)の添加量は、熱可塑性樹脂(A)100重量部に対して10～80重量部であり、好ましくは30～70重量部である。10重量部未満であると機械特性、特に剛性の向上効果が小さく、80重量部を超えると流動性の低下が著しい。
- [0031] 本発明においては、更に分散助剤(E)を添加することが好ましい。分散助剤(E)としてはリン化合物が好ましく、特開2001-26698号公報に例示されるような、ホスホネート化合物、ホスフィネート化合物、ホスホナイト化合物、ホスフィナイト化合物およびこれらの構造要素を分子内に含む有機リン化合物が使用できる。
- [0032] 特に下記式(a)、(b)で示されるようなリンオキシ酸モノエステル、リンオキシ酸ジエステルが好ましい。
- [0033]  $(X)_m P(=O)(OR)_{3-m}$  (a)  
 $(X)_m P(OR)_{3-m}$  (b)
- (式中、Xは水素原子、水酸基または一価の有機基であり、複数の場合同一でも異なってもよい。Rは一価の有機基であり、複数の場合同一でも異なってもよい。mは1又は2の整数を示す。)
- 分散助剤(E)の添加量は、熱可塑性樹脂(A)100重量部に対して0.1～1重量部が好ましく、更に好ましくは0.2～0.7重量部である。0.1重量部未満であると分散剤の効果が小さく、薄肉剛性が大きく低下することがある。1重量部を超えると加工プロセス時のガス発生量が著しく増加し、射出成形時の金型汚染の原因となる。
- [0034] 本発明においては、更にフッ素系樹脂(F)を添加することが好ましい。本発明で言

うフッ素系樹脂(F)とは、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル等のフッ素含有単量体の単独又は共重合体;上記フッ素含有単量体と、エチレン、プロピレン、(メタ)アクリレート等の共重合性単量体との共重合体が含まれる。このようなフッ素系樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド等の単独重合体;テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体等の共重合体が例示される。これらのフッ素系樹脂としては、樹脂の分散性や得られる組成物の加工性等、目的に応じて適当な重合度のものを選択できる。また、これらのフッ素系樹脂は、1種又は2種以上を混合して使用できるが、好ましくはポリテトラフルオロエチレンが用いられる。

[0035] ポリテトラフルオロエチレンの製造法は特に限定されるものではないが、懸濁重合によつて得られた凝固物を粉碎したものが好ましい。懸濁重合後、粉碎されたものは粒子分布も狭く、凝集塊もなく、組成物中に均一に分散される。一方、乳化重合により得られたポリテトラフルオロエチレンは凝集塊が見られ、粒子分布も広く、組成物中での分散が懸濁重合品に比較し均一でない。また、本発明におけるポリテトラフルオロエチレンとは、四フッ化エチレン重合体のみならず、四フッ化エチレンー六フッ化プロピレン共重合体、四フッ化エチレンーパーフルオロアルコキシエチレン共重合体、三フッ化エチレン共重合体、四フッ化エチレンーエチレン共重合体等も含む。

[0036] フッ素系樹脂(F)の添加量は、熱可塑性樹脂(A)100重量部に対して0.1～1重量部が好ましく、更に好ましくは0.2～0.7重量部である。0.1重量部未満であると燃焼時の非滴下効果が小さく、1重量部を超えるとフッ素系樹脂の分散不良により、成形品表面に白点が現れることがある。

[0037] 本発明の熱可塑性樹脂組成物には、核剤、カーボンブラック等の顔料、酸化防止剤、安定剤、可塑剤、滑剤、離型剤等の添加剤を添加して、所望の特性を付与することも可能であり、このような組成物も本発明の熱可塑性樹脂組成物の範囲に含まれる。

[0038] 本発明の熱可塑性樹脂組成物から公知の成形加工手段により成形体を得ることができる。成形体を成形する方法は種々あるが、通常の射出成形機により成形することが好ましい。これは本発明の熱可塑性樹脂組成物中の異方性溶融相を形成し得る液晶性ポリマー(B)の異方性を大きくするためである。

[0039] 本発明の熱可塑性樹脂組成物は、荷重たわみ温度の高さ、薄肉高剛性、難燃性等の特徴を有することから、薄肉ハウジング用成形体として使用することが特に好ましい。具体的には、ノートパソコン、携帯電話、デジタルスチールカメラ等の携帯末端の筐体、CD、CD-R、DVD等の光学デジタルディスク読み取り用のシャーシ等が挙げられる。

### 実施例

[0040] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、射出成形体の評価方法等は以下の通りである。

#### (燃焼試験)

燃焼性試験として、UL94に準拠して、試験片の厚み0.8mmで燃焼性を評価した。

#### (薄肉剛性試験)

薄肉剛性試験として、0.8mm厚の試験片で曲げ弾性率(FM)をISO178と同様の方法で測定した。

#### (荷重たわみ温度)

荷重たわみ温度は、ISO75-1、2の方法に準拠して、1.8MPa荷重にて測定した。

#### (金型汚染性)

UL試験片の成形時に250ショットで連続成形を実施し、その際の金型汚染状況を目視にて確認した。判断基準は以下の通りである。

○:成形後の金型鏡面が成形前の金型鏡面とほぼ同等

△:成形後の金型鏡面が目視では清浄なものの、金型鏡面に懐中電灯などの光源を当てると金型鏡面が白く見える

×:成形後の金型鏡面が、目視により容易に白く見える

#### 実施例1～4

ポリカーボネート樹脂100重量部に対し、後記する各成分を表1～2に示す量加え、30mmの2軸押出機にて樹脂温度(シリンダー設定温度を示す)300℃で熔融混練し、ペレット化した。次いで、該ペレットを射出成形機にて成形温度(シリンダー設定温度を示す)300℃、金型温度70℃で、各試験に応じた試験片を成形した。

[0041] 成形条件は以下の通りである。

成形機;JSW J75SSII-A

シリンダー温度;300-300-290-280℃

射出速度;2m/min

保圧力;58.8MPa

サイクル;射出保圧10sec+冷却15sec

スクリー回転数;100rpm

スクリー背圧;3.5MPa

#### 比較例1～8

表1～2に示すように、(C-1)/(C-2)の比率が本発明規定外の場合、シリコンゴム(C-2)に代えてシリコンオイルを用いた場合等について、実施例と同様に試験片を成形し、評価した。

[0042] これらの結果を表1～2に示す。

[0043] 使用した各成分の詳細は以下の通りである。

#### ・熱可塑性樹脂(A)

ポリカーボネート樹脂(帝人化成(株)製、パンライトL1225L)

#### ・液晶性ポリマー(B)

液晶性ポリエステル(ポリプラスチックス(株)製、ベクトラA950)

#### ・リン系難燃剤(C-1)

大八化学(株)製、PX200;(C-1)-1

SONGWON INDUSTRIAL CO.,LTD製、SONGFLA TP-100;(C-1)-2

#### ・シリコンゴム(C-2)

東レダウコーニング(株)製、DY33-310;(C-2)-1

シリコンオイル(比較品;信越シリコン(株)製、KF-54);(C-2)-2

・充填材(D)

ガラス繊維(旭ファイバーグラス(株)製、CS03JA416)

・分散助剤(E)

城北化学工業(株)製、JP-218SS

・フッ素系樹脂(F)

ポリテトラフルオロエチレン(三井デュポンポリケミカルテフロン(株)製、800J)

・滑剤

日本油脂(株)製、ユニスターH-476

[0044] [表1]

	比較例1	比較例2	比較例3	実施例1	実施例2	比較例4
(A) (重量部)	100	100	100	100	100	100
(B) (重量部)	29	31	32	31	31	31
(C-1)-1 (重量部)	5	10	16	8		5
(C-1)-2 (重量部)					8	
(C-2)-1 (重量部)	1	1	1	4	4	6
(C-2)-2 (重量部)						
(C-1)/(C-2)	5	10	16	2	2	0.8
(D) (重量部)	58	61	65	61	61	61
(E) (重量部)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
(F) (重量部)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
滑剤 (重量部)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
UL燃焼試験	HB	HB	HB	V-1	V-0	HB
荷重たわみ温度 (°C)	127	114	103	120	126	126
薄肉剛性 (MPa)	11000	12000	12000	12000	12000	12000
金型汚染性	○	○	○	○	○	○

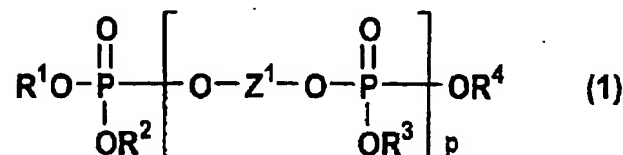
[0045] [表2]



	実施例3	比較例5	実施例4	比較例6	比較例7	比較例8
(A) (重量部)	100	100	100	100	100	100
(B) (重量部)	32	32	36	30	30	30
(C-1)-1 (重量部)	11	5	18	15		15
(C-1)-2 (重量部)						
(C-2)-1 (重量部)	6	12	13		15	
(C-2)-2 (重量部)						15
(C-1)/(C-2)	1.8	0.4	1.4	—	—	1
(D) (重量部)	65	65	73	75	75	75
(E) (重量部)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
(F) (重量部)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
滑剤 (重量部)	0.6	0.6	0.7	0.6	0.6	0.6
UL燃焼試験	V-0	HB	V-0	HB	HB	HB
荷重たわみ温度 (°C)	113	125	99	105	139	113
薄肉剛性 (MPa)	11000	10000	13000	12000	11000	13000
金型汚染性	○	△	△	○	△	×

## 請求の範囲

- [1] 異方性溶融相を形成しない熱可塑性樹脂(A)100重量部に対して、異方性溶融相を形成し得る液晶性ポリマー(B)15～45重量部、リン系難燃剤(C-1)5～20重量部とシリコンゴム(C-2)1～15重量部を含み、且つ(C-1)/(C-2)の比率が1～2である難燃剤成分(C)、充填材(D)10～80重量部を配合してなる熱可塑性樹脂組成物。
- [2] リン系難燃剤(C-1)が、下記式(1)で表されるリン酸エステルである請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [化3]



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は置換基を有していてもよいアリール基を、 $\text{Z}^1$ は二価の芳香族性基を示す。 $p$ は1～5の整数を示す。)

- [3] シリコンゴム(C-2)が、オルガノポリシロキサンを架橋させたシリコンゴムである請求項1又は2記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [4] シリコンゴム(C-2)が、平均粒径1～20  $\mu\text{m}$  のものである請求項1～3の何れか1項記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [5] 更に、分散助剤(E)を、熱可塑性樹脂(A)100重量部に対して0.1～1重量部配合してなる請求項1～4の何れか1項記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [6] 分散助剤(E)が、リンオキシ酸モノエステル又はリンオキシ酸ジエステルである請求項5記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [7] 熱可塑性樹脂(A)が、ポリカーボネート樹脂である請求項1～6の何れか1項記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [8] 更に、フッ素系樹脂(F)を、熱可塑性樹脂(A)100重量部に対して0.1～1重量部配合してなる請求項1～7の何れか1項記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [9] 充填材(D)の少なくとも1種類がガラス繊維である請求項1～8の何れか1項記載の

熱可塑性樹脂組成物。

- [10] 請求項1～9の何れか1項記載の熱可塑性樹脂組成物からなる射出成形体。
- [11] 請求項1～9の何れか1項記載の熱可塑性樹脂組成物からなる薄肉ハウジング用射出成形体。

## 要 約 書

機械的強度、耐熱性、難燃性に優れ、特に薄肉成形材料として好適に用いられる熱可塑性樹脂組成物を提供する。異方性溶融相を形成しない熱可塑性樹脂(A)100重量部に対して、異方性溶融相を形成し得る液晶性ポリマー(B)15～45重量部、リン系難燃剤(C-1)5～20重量部とシリコーンゴム(C-2)1～15重量部を含み、且つ(C-1)/(C-2)の比率が1～2である難燃剤成分(C)、充填材(D)10～80重量部を配合する。